

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026734

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C08F220/22  
B32B 27/30  
C08F220/04  
C08F220/10  
C08F222/00  
C08F265/06  
C09D133/04  
C09D133/16  
G02B 6/00  
// C09D 4/02  
C09D 5/00

(21)Application number : 2001-215125

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 16.07.2001

(72)Inventor : KINOSHITA KOJI  
TAKANO SATOSHI  
YAMAGUCHI HIROBUMI  
NAGAO KENJI

(54) ACTINIC-RADIATION-CURING COMPOSITION AND MULTI-LAYERED FILM PREPARED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-based actinic-radiation-curing composition which has a low refractive index, and further a multilayered film prepared therefrom and excellent in transparency applicable to various optical uses.

SOLUTION: The actinic-radiation-curing composition essentially comprises (A) a fluorinated acrylic compound and/or a polymer thereof and (B) a (meth) acrylate having a functional group, and has a refractive index of 1.50 or less after curing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26734

(P2003-26734A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 220/22		C 0 8 F 220/22	2 H 0 5 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
C 0 8 F 220/04		C 0 8 F 220/04	4 J 0 2 6
220/10		220/10	4 J 0 3 8
222/00		222/00	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-215125(P2001-215125)

(22) 出願日 平成13年7月16日 (2001.7.16)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 木下 宏司

大阪府豊中市寺内1-4-28, 102

(72) 発明者 高野 聖史

大阪府泉大津市東雲町15-38, A-203

(72) 発明者 山口 博文

大阪府高石市千代田2-3-6, 411

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物およびそれを用いた多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率性を有するフッ素系活性エネルギー線硬化性組成物を提供し、さらにそれを用いた各種光学用途として使用できる透明性に優れた多層フィルムを提供することにある。

【解決手段】 含フッ素アクリル系化合物及び／又はその重合体 (A) と官能基を有する (メタ) アクリレート

(B) とを必須成分とし、且つ硬化後の屈折率が1.50以下である活性エネルギー線硬化型組成物

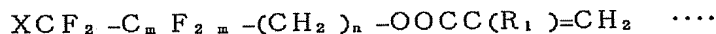
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】含フッ素アクリル系化合物及び／又はその重合体(A)と官能基を有する(メタ)アクリレート

(B)とを必須成分とし、且つ硬化後の屈折率が1.50以下である活性エネルギー線硬化型組成物。

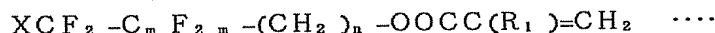
【請求項2】官能基を有する(メタ)アクリレート

(B)が水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有する(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレートを必須成分とする請求



・(1)

【式中、XはHまたはF、mは0または1～20の整数、nは0または1～6の整数であり、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、FまたはClを表わす。】で表わされる含フッ素(メタ)アクリレート、一般式(1)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレートの単独重合体、一般式(1)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと1種類ま



・(1)

【式中、XはHまたはF、mは0または1～20の整数、nは0または1～6の整数であり、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、FまたはClを表わす。】で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基から選択される少なくとも1種の官能基を有する(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレート(B)を必須成分とする共重合体である請求項1～4のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項6】組成物中のフッ素含有量が30重量%以上である請求項1～5のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかの活性エネルギー線硬化型組成物から得られる層が内部層を形成し、少なくとも3層以上の多層構造を有する多層フィルム。

【請求項8】活性エネルギー線硬化型組成物のフッ素含有量が30重量%以上である請求項7に記載の多層フィルム。

【請求項9】内部層を形成する活性エネルギー線硬化型組成物の屈折率と接する少なくともひとつの層の屈折率の差が0.5以上である請求項7又は8に記載の多層フィルム。

【請求項10】活性エネルギー線硬化型組成物により形成される層と接する少なくともひとつの層の表面に立体模様が施されている請求項7～9のいずれかに記載の多層フィルム。

【請求項11】活性エネルギー線硬化型組成物により形成される層と接する少なくともひとつの層が熱可塑性樹脂である請求項7～9のいずれかに記載の多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

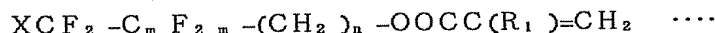
※ 請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項3】含フッ素アクリル系化合物の重合体(A)が水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基から選択される少なくとも1種の官能基を有するものである請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項4】含フッ素アクリル系化合物及び／又はその重合体(A)が一般式(1)

※ 又は2種類以上の非フッ素(メタ)アクリレートとから成る共重合体の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項5】含フッ素アクリル系化合物の重合体(A)が一般式(1)



20 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低屈折率性を有するフッ素系活性エネルギー線硬化性組成物およびそれを用いた多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、IT技術の発達と共に、携帯電話、ノート型パソコン、ビデオカメラ、プロジェクタ等のマルチメディア製品、或いは各種端末機器、プリンター、ファクシミリ等の各種OA機器の普及、さらにはこれらを機能的に利用するための光ファイバ及びそれを含むシステムを構築するための各種接続部品の開発が著しい。これらの殆どの製品・部品は、そのいずれかの部分には光源或いは可視光を利用する光学システムを適用したり、本来の性能を可視光によって損なわれないような処置が施されている。従って、このような製品・部品中の材料としては光学的特性が要求される場合が少なくない。

【0003】その中で、低屈折率性は、光ファイバクラッド材、各種レンズ材、光学フィルム等の設計において必要不可欠である。一般に屈折率は、以下のLorentz-Lorenzの式で定義付けられる。

$$(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2) = R/V$$

【式中、n<sub>D</sub>は屈折率、Rは分子屈折、Vは分子容である。】

ここで、低屈折率性を実現するためには、分子屈折Rが小さく、分子容Vが大きいことが好ましく、この点からフッ素原子が最も低屈折率性を実現できる。事実、W. Groh and A. Zimmermann, Macromolecules, 24, 6660(1991)には、計算によって求められた低屈折率ポリマーが紹介されておりフッ素系が最も低い屈折率を示す。

50 【0004】このような背景より、フッ素系樹脂を用い

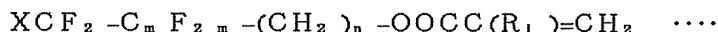
た各種低屈折率光学材料が提案されている。低屈折率性を向上するためには、フッ素含有量を高くする必要があるが、耐久性等の機械的強度を満足させることができない。そこで、機械的特性が要求される最外層に用いず、機械的強度が低いフッ素系樹脂を機械特性に優れた層でサンドイッチ構造にすることで、機械的特性を補うことも考えられるが、フッ素系樹脂は外層との密着性が低く、界面剥離が起こるため、機械的強度が十分に満足されるものが得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記に示した状況の中で本発明の目的は、低屈折率性を有するフッ素系活性エネルギー線硬化性組成物を提供し、さらにそれを用いた各種光学用途として使用できる透明性に優れた多層フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、低屈折率性を\*



(1)

[式中、XはHまたはF、mは0または1～20の整数、nは0または1～6の整数であり、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、FまたはC<sub>1</sub>を表わす。]で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートが好ましい。

【0008】一般式(1)にて表わされる化合物としては特に制限はないが、例示化合物として以下の如き化合物が挙げられる。

- A-1-1 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 A-1-2 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 A-1-3 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$   
 A-1-4 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$   
 A-1-5 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-6 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-7 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{13}$   
 A-1-8 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{13}$   
 A-1-9 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$   
 A-1-10 :  $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{13}$   
 A-1-11 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-12 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$   
 A-1-13 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-14 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_3$   
 A-1-15 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$   
 A-1-16 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 A-1-17 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 A-1-18 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-19 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-20 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$   
 A-1-21 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CFHCF}_3$   
 A-1-22 :  $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$   
 A-1-23 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

\*有するフッ素系活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた多層フィルムを見いだした。即ち、本発明は、含フッ素アクリル系化合物及び/又はその重合体(A)と官能基を有する(メタ)アクリレート、好ましくは水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレート(B)とを必須成分とし、且つ硬化後の屈折率が1.50以下である活性エネルギー線硬化型組成物及び該活性エネルギー線硬化型組成物を内部層とする多層フィルムに関する。

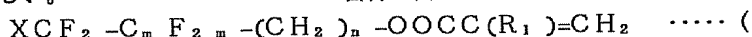
【0007】

【発明の実施の形態】本発明での含フッ素アクリル系化合物及びその重合体(A)とは、フッ素を含有する(メタ)アクリル化合物、該化合物の単独重合体及び他のビニル単量体との共重合体である。かかるフッ素を含有する(メタ)アクリル化合物としては、フッ素含有アルキル基を有する(メタ)アクリル化合物が好ましく、特に下記一般式(1)

- A-1-24 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCHCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 A-1-25 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 A-1-26 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$   
 A-1-27 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$   
 A-1-28 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$   
 A-1-29 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$   
 A-1-30 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_4\text{H}$   
 A-1-31 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$   
 A-1-32 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$   
 A-1-33 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$   
 A-1-34 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$   
 A-1-35 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{H}$   
 A-1-36 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{H}$   
 A-1-37 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{H}$   
 A-1-38 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{18}\text{H}$   
 A-1-39 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$   
 A-1-40 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{H}$   
 A-1-41 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{H}$   
 A-1-42 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$   
 A-1-43 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 A-1-44 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$   
 A-1-45 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。一般式(1)で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートを用いれば、有効に該組成物の屈折率を低下させることが可能であるとともに、後述するフッ素系重合体を導入した場合に、光学材料の透光性を低下させることなく該組成物を目的とする塗布、成形作業性に合致した粘度に調整することが可能となる。本発明者等の知見によれば、一般式(1)中のmが

9以上のものは、フッ素含有量が低屈折率化に対しては有利であるが、一方では結晶性が高く硬化物の透光性を低下させる。またmが3以下のものは他の組成物との相溶性が良好且つ硬化物の透光性も高いが、フッ素含有量が低い低屈折率化の実現には不利である。このような観点から、目的とする屈折率、透光性、光学材料の種類によっても最適な化合物は異なるが、低屈折率性と透光性を両立させるためには、一般式(1)中のmが4~8のものを採用することが好ましい。また、一般式(1)で示される化合物は、1種類だけを用いても2種類以上の化合物を同時に用いても構わないし、上述した低屈折率性と透光性の両立という観点から、場合によっては、 $C_m F_{2m}$  部分の鎖長が異なる2種類以上の化合物を同時に用いても構わない。尚、一般式の構造からも明らかなように、 $C_m F_{2m}$  部分は直鎖状であっても分岐状であっても構わない。また、該組成物を目的とする塗工、賦型方法及び目的とするサイズを実現できる最適な粘度に調整するためには、該組成物中にフッ素系重合体が導入されていることが好ましい。



1)

[式中、XはHまたはF、mは0または1~20の整数、nは0または1~6の整数であり、 $R_1$ はH、 $CH_3$ 、FまたはClを表す。] で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレートとを必須成分とする共重合体が好ましい。

【0012】上述する他のビニル単量体としては、非フッ素ビニル単量体であり、例えば非フッ素(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、エチレンなどをあげることができ、特に非フッ素(メタ)アクリレートが好ましい。

【0013】非フッ素(メタ)アクリレートとしては、分子中にフッ素原子を含まずに、アクリロイル基及び/またはメタクリロイル基を含む化合物であれば、公知公用の化合物を制限なく用いることができる。このような化合物としては例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪酸基エステル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレ-

\*【0009】本発明者らの知見によれば、低屈折率性、他の組成物との相溶性と硬化物の透光性を維持したまま該組成物を最適な粘度に調整するためには、一般式(1)で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートの単独重合体、或いは一般式(1)で表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと1種類または2種類以上の非フッ素(メタ)アクリレートとから成る共重合体を導入することが好ましい。

【0010】本発明で使用される含フッ素アクリル系化合物の重合体(A)としては、上記フッ素を含有する(メタ)アクリル化合物を重合したものが好ましく、特に一般式(1)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレートの単独重合体、一般式(1)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと他のビニル単量体の1種類または2種類以上との共重合体である。

【0011】該含フッ素アクリル系化合物の重合体(A)としては、上記一般式(1)にて表わされる含フッ素(メタ)アクリレートと他のビニル単量体との共重合体が好ましく、特に一般式(1)

ト、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフエノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフエノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.1.2.0<sup>2,6</sup>]デカニル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらの化合物のうち、好ましくは、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレートである。

【0014】これらの化合物の中で、少量の導入により含フッ素共重合体の透明性、他の成分との相溶性ひいては硬化物の透光性を向上させる効果のあるものとして、エステル部置換基が環状構造を有するものがより好ましい。次にそれを例示するが、例示したもののみ限定されない。

A-2-1 : ベンジル(メタ)アクリレート

50 A-2-2 : シクロヘキシル(メタ)アクリレート

- A-2-3 : ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート  
 A-2-4 : ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート  
 A-2-5 : イソボルニル (メタ) アクリレート  
 A-2-6 : メトキシ化シクロデカリン (メタ) アクリレート  
 A-2-7 : フェニル (メタ) アクリレート  
 A-2-8 : ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート  
 A-2-9 : トリシクロ[5. 1. 2. 0<sup>2,6</sup>] デカニル (メタ) アクリレート  
 A-2-10 : アダマンチル (メタ) アクリレート  
 A-2-11 : ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート

【0015】更にこの中で硬化物の透明性に関する温度安定性の観点から、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロ[5. 1. 2. 0<sup>2,6</sup>] デカニル (メタ) アクリレート及びイソボルニル (メタ) アクリレートが特に好ましい。

【0016】このような非フッ素 (メタ) アクリレートは1種類だけを用いても良いし、2種類以上をどのような組み合わせで用いても構わない。

【0017】次に、本発明の組成物は、含フッ素アクリル系化合物及び/又はその重合体 (A) のほかに必須成分として官能基を有する (メタ) アクリレート (B) が添加される。かかる (メタ) アクリレート (B) としては、基材に対して付着性を向上せしめる官能基を有するものが好ましく、例えば水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する (メタ) アクリレートから選択される少なくとも1種の (メタ) アクリレートをあげることができ、特に水酸基を有するものが好ましい。

【0018】上記 (メタ) アクリレート (B) のうちの水酸基を有する (メタ) アクリレートの代表例を挙げれば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたは、ポリプロピレングリコールあるいは、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ブタクセル FM、FA モノマー [ダイセル化学 (株) 製、カプロラクトン付加モノマー] のごとき  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアシルエステル類あるいはこれらと  $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物、アロニックス

M-5700 (東亜合成工業株式会社製) 等のグリシ

ジル (メタ) アクリレートとモノカルボン酸化合物を付加物等である。

【0019】カルボキシル基を有する (メタ) アクリレートの代表例を挙げれば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マイレン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き不飽和モノ-もしくはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価アルコールとのモノエステル類などの  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸類; 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートの如き水酸基含有 (メタ) アクリレートとマイレン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」[日立化成工業 (株) 製品]、テトラクロロフタル酸もしくはドデシニルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物などがある。

【0020】スルホン酸基を有する (メタ) アクリレートの代表例を挙げれば、(メタ) アクリル酸エチルスルホン酸等である。

【0021】リン酸基を有する (メタ) アクリレートの代表例を挙げるにとどめれば、ジアルキル [(メタ) アクリロイロキシアシル] ホスフェート類もしくは (メタ) アクリロイロキシアシルアシッドホスフェート類、ジアルキル [(メタ) アクリロイロキシアシル] ホスファイト類もしくは (メタ) アクリロイロキシアシルアシッドホスファイト類などが挙げられ、さらには上記 (メタ) アクリロイロキシアシルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル (メタ) アクリレートやメチルグリシジル (メタ) アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸または亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化合物、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル (メタ) アクリレート等である。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0022】アミノ基を有する (メタ) アクリレートの代表例を挙げるにとどめれば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類がある。

【0023】ここで、本発明の水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する (メ

タ) アクリレートから選択される少なくとも1種の(メタ)アクリレート(B)は、光学材料として、目標とする透明性レベルを低下させない量で使用される。目標とする透明性を低下させない量であれば、使用量に特に制限はないが、基材との密着性が満足されるレベルでできるだけ少ない量を使用することが低屈折率性の面から好ましい。

【0024】本発明で使用される好ましい含フッ素アクリル系化合物の重合体としては、硬化後屈折率が1.50以下であり、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基から選択される少なくとも1種の官能基を有するものであり、前述の一般式(1)で表される化合物と前述の水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基を有する(メタ)アクリレートを必須成分とする共重合体である。

【0025】これらの共重合成分として、前述の非フッ素(メタ)アクリレートを用いても良いのは勿論であり、前述の非フッ素(メタ)アクリレートの中で、少量の導入により含フッ素共重合体の透明性、他の成分との相溶性ひいては硬化物の透光性を向上させる効果のあるものとして、前述のエステル部置換基が環状構造を有するA-2-1からA-2-11の如き化合物が挙げられる。その中で硬化物の透明性に関する温度安定性の観点から、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.1.2.0<sup>2,5</sup>]デカニル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0026】含フッ素アクリル系化合物の重合体を用いる場合、重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の方法、即ちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって、熱、光、電子線、放射線等を重合開始エネルギーとして製造できるが、工業的には、熱及び/または光を開始エネルギーとするラジカル重合法が好ましい。

【0027】重合開始エネルギーとしては、熱を利用する場合は、無触媒または当業界公知公用の熱重合開始剤を制限なく使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、Mn(acac)<sub>3</sub>等の金属キレート化合物等が挙げられる。また、紫外線のような光を利用する場合にも当業界公知公用の光重合開始剤(例えば後述のD-1~D-11に示す化合物)を用いることができる。また、必要に応じてアミン化合物、リン化合物等の公知公用の光増感剤を添加することにより、重合を迅速化することも可能である。電子線または放射線によって重合体を得る場合には、重合開始剤の添加は必要としない。

【0028】更に、ラジカル重合を行う場合には、必要

に応じて公知公用の連鎖移動剤を併用することにより、分子量を調整することも可能である。連鎖移動剤としては、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸、γ-メルカプトプロピトリメトキシシラン等の化合物を挙げることができる。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

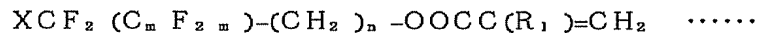
【0029】溶液重合を行う場合、溶剤の種類にも特に制限はなく、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びそのエステル類、1,1,1-トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロロオクタン、パーフロロトリ-n-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類のいずれも使用できる。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0030】また、含フッ素アクリル系化合物の重合体として共重合体を製造する場合、モノマーの組み合わせにより決定されるブロック、交互、ランダム、のシーケンズの他に、重合機構、開始剤、連鎖移動剤等の選択によりこれらのシーケンスを自由に制御することが可能である。本発明に関わる重合体は、公知公用の方法にて製造された重合体であれば、如何なるシーケンスを有する重合体であっても用いることができる。更に、単独重合体、共重合体何れの重合体も1種類のみを用いることも、2種類以上を同時に用いることもできる。

【0031】本発明に係わる含フッ素アクリル系化合物の重合体の分子量、分子量分布にも特に制限はない。重合体の分子量は、光学材料を作製する際の該組成物の加工条件ひいては該組成物の粘度、要求される光学材料の

機械的強度等により変化するが、好ましくは2,000~3,000,000、より好ましくは、5,000~2,000,000である。さらに、粘度、光学材料を作製する際の作業性、光学材料の力学特性発現等の観点から、分子量の異なる2種類以上の重合体を該組成物中に導入することも可能である。

【0032】本発明に係わる含フッ素アクリル系化合物の重合体の該組成物中に於ける含有量は、該組成物を光学材料を作製する際に要求される最適な粘度、加工方



# (I I)

(式中、XはFまたはH、mは0~20の整数、nは0または1~6の整数であり、R<sub>1</sub>は前記と同義を表わす。)

【0033】単量体(C-1)は、一般式(I I)にて表わされる化合物であれば公知公用の化合物を制限なく用いることができる。単量体(C-1)の具体的化合物としては、以下の如き化合物が挙げられる。

【0034】C-1-1 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{17}$

C-1-2 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{17}$

C-1-3 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{12} \text{F}_{25}$

C-1-4 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{12} \text{F}_{25}$

C-1-5 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-6 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-7 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{13}$

C-1-8 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{13}$

C-1-9 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$

C-1-10 :  $\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{13}$

C-1-11 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-12 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_4 \text{F}_9$

C-1-13 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3) \text{COO}(\text{CH}_2)_8 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-14 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CF}_3$

C-1-15 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CF}_3$

C-1-16 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{17}$

C-1-17 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{C}_8 \text{F}_{17}$

C-1-18 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-19 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-20 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$

C-1-21 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CFHCF}_3$

C-1-22 :  $\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2 \text{C}_2 \text{F}_5$

C-1-23 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CH}_2)_8 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$

C-1-24 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCHCF}_2 \text{CFHCF}_3$

C-1-25 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}(\text{C}_2 \text{H}_5) \text{C}_{10} \text{F}_{21}$

C-1-26 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_2 \text{H}$

C-1-27 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_2 \text{H}$

C-1-28 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{H}$

C-1-29 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CF}_3$

C-1-30 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CF}_2)_4 \text{H}$

C-1-31 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$

C-1-32 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$

C-1-33 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$

\* 法、他の組成物との相溶性及びその結果として現れる透光性により変化するが、該組成物中0.01~80重量%、好ましくは0.05~50重量%、更に好ましくは0.1~20重量%である。さらに、本発明者等の知見によれば、主に屈折率制御の観点から本発明の組成物に主成分である前記(メタ)アクリレート(B)のほかに下記一般式(I I)にて表わされる単量体(C-1)を併用することも可能である。

C-1-34 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$

C-1-35 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{10} \text{H}$

C-1-36 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{12} \text{H}$

C-1-37 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{14} \text{H}$

C-1-38 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{16} \text{H}$

C-1-39 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_3)_2 (\text{CF}_2)_4 \text{H}$

C-1-40 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_7 \text{H}$

C-1-41 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_7 \text{H}$

C-1-42 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CH}_3)_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$

20 C-1-43 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}(\text{CF}_3) \text{C}_8 \text{F}_{17}$

C-1-44 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_2 \text{F}_5$

C-1-45 :  $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2 (\text{CF}_2)_8 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$

尚、本発明が上記具体例によって、何限定されるものでないことは勿論である。

【0035】また、本発明者等の知見によれば、一般式(I I)中のmが9以上のものは、フッ素含有量が高く低屈折率化に対しては有利であるが、一方では結晶性が高く硬化物の透明性を低下させる。また、mが0のものは他の組成物との相溶性が良好且つ硬化物の透明性も高いが、フッ素含有量が低いため低屈折率化の実現には不利である。このような観点から、目的とする屈折率、透明性、他の組成物との相溶性によっても最適な化合物は異なるが、低屈折率性と透明性を両立させるためには、一般式(I I)中のmが1~8のものが好ましく、mが3~7のものがより好ましい。

【0036】上記単量体(C-1)は、1種類だけを用いても2種類以上の化合物を同時に用いても構わない。尚、一般式の構造からも明らかなように、C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>部分は直鎖状であっても分岐状であっても構わない。

40 【0037】単量体(C-1)を併用する場合、その使用量には特に制限はないが、目的とする屈折率、単量体(A)及び単量体(C-1)中のC<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>鎖長、透明性、機械的物性等によって異なり、該組成物中5~80重量%、好ましくは10~70重量%、さらに好ましくは20~70重量%である。

【0038】さらに、特に後述する一分子中に二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能単量体(C-2)も併用することができる。その相溶性向上、硬化物の透明性、機械的特性向上の観点から、前記(メタ)アクリレート(B)としてはそのうちの一般式(I I)の



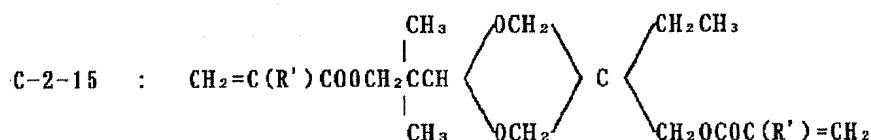
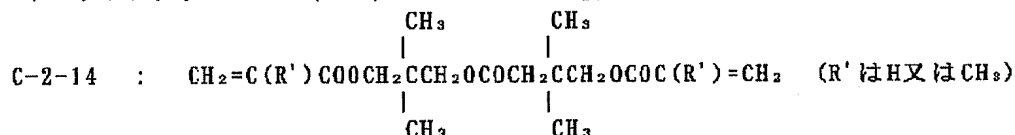
XがHのものを好ましい。一般に、一般式(I I)中のXがHである単量体(A)の末端構造-CF<sub>2</sub>Hは、一般式(I I)中のXがFである単量体

(A)の末端構造-CF<sub>3</sub>と比較し、その表面自由エネルギーが高いことが知られている。従って、-CF<sub>2</sub>Hは-CF<sub>3</sub>と比較して組成物中での界面張力を低下させ易いこと、或いはSP値が変化することにより相溶性が向上するものと推定できる。このように、含フッ素化合物と非フッ素化合物との相溶性が向上すれば、目的とする特性に対する材料設計の許容範囲が広がり、従来見出されていなかった新たな組成物を見出すことが可能となる。このような点から、一般式(I I)中のXがHである化合物は系によっては、非常に重要な役割を果たすことになる。

【0039】本発明では、主に機械的物性、各種耐久性向上のため、一分子中に二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能単量体(C-2)を導入することが有効である。多官能単量体(C-2)は、一分子中に二つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば公知公用の化合物を制限なく用いることができる。単量体(C-2)の具体的な化合物としては、以下の如き化合物が挙げられる。

【0040】C-2-1 : エチレングリコールジ(メタ)アクリレート

C-2-2 : ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート



(R' は H 又は CH<sub>3</sub>)

【0042】

C-2-16 : ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート

C-2-17 : トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート

C-2-18 : ペンタエリスルトールトリ(メタ)アクリレート

C-2-19 : ジペンタエリスルトールヘキサ(メタ)アクリレート

C-2-20 : ペンタエリスルトールテトラ(メタ)アクリレート

C-2-21 : トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート

C-2-22 : ジペンタエリスルトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート

\* ート

C-2-3 : トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート

C-2-4 : ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(数平均分子量:150~1000)

C-2-5 : プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート

C-2-6 : ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート

10 C-2-7 : トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート

C-2-8 : ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(数平均分子量:150~1000)

C-2-9 : ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート

C-2-10 : 1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

C-2-11 : 1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

20 C-2-12 : 1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート

C-2-13 : ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート

【0041】

【化1】

C-2-23 : ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート

【0043】上記以外の具体例として、ネオマー NA

-305、ネオマー BA-601、ネオマー TA-

40 505、ネオマー TA-401、ネオマー PHA-

405X、ネオマー TA705X、ネオマー EA4

00X、ネオマー EE401X、ネオマー EP40

5X、ネオマー HB601X、ネオマー HB605

X(以上、三洋化成工業株式会社製)、KAYARAD HY

-220、KAYARAD HX-620、KAYARAD D-31

0、KAYARAD D-320、KAYARAD D-330、KAYA

RAD DPHA、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD

DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD

DPCA-120(以上、日本化薬株式会社製)等も挙

50 げられる。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定

されるものでないことは勿論である。

【0044】本発明に関わる活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるためのエネルギー源としては、1種類以上の光、電子線、放射線等の活性エネルギー線を用いることができる。場合によっては、これら活性エネルギー線とともに熱をエネルギー源として併用することも可能である。活性エネルギー線として紫外線等の光を利用する場合には、公知公用の光開始剤を触媒として用いることが好ましい。光開始剤の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。

- 【0045】D-1 : ベンゾフェノン  
 D-2 : アセトフェノン  
 D-3 : ベンゾイン  
 D-4 : ベンゾインエチルエーテル  
 D-5 : ベンゾインイソブチルエーテル  
 D-6 : ベンジルメチルケタール  
 D-7 : アゾビスイソブチロニトリル  
 D-8 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン  
 D-9 : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン  
 D-10 : 1-(4'-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン  
 D-11 : 1-(4'-tert-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン  
 D-12 : 3,3',4,4'-テトラ(ヒュチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン  
 D-13 : 4,4'-ジエチルイソフタロフェン  
 D-14 : 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン  
 D-15 : ベンゾインイソプロピルエーテル  
 D-16 : チオキサソソ  
 D-17 : 2-クロロチオキサソソ  
 D-18 : 2-メチルチオキサソソ  
 D-19 : 2-イソプロピルチオキサソソ  
 D-20 : 2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン  
 D-21 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-オン  
 D-22 : ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ベンチルフォスフィンオキサイド  
 D-23 : ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド  
 D-24 : 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。光開始剤は1種類のみを用いても、2種類以上を同時に併用しても構わない。これらの中で、組成物中の単量体との相溶性の観点から、D-9が特に好ましい。

【0046】また、必要に応じてアミン化合物またはリン化合物等の光増感剤を添加し、重合を迅速化することもできる。本発明に係わる活性エネルギー線硬化性組成物中に占める光開始剤の使用量は、0.01~15重量%、より好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.3~7重量%である。電子線又は放射線にて重合硬化させる場合には、特に重合開始剤等の添加は必要としない。

【0047】また、本発明に関わる活性エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて公知公用の各種添加剤を添加することも可能である。添加剤としては、粘度調整のための溶剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、離型剤、着色剤、表面改質剤、更にはガラス等の基材との密着性を向上させるためのカップリング剤が挙げられる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、ジルコニウム系が挙げられ、これらの中でジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシラン系が特に好ましい。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0048】さらに、該組成物の塗工方法、成形方法等の加工方法に応じて、主に該組成物の粘度調整を目的に、公知公用のオリゴマー或いはポリマーを適宜導入することも可能である。

【0049】而して、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、硬化後の屈折率が1.50以下、好ましくは1.43以下となるように調整されるものである。また、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、特に制限されるものではないが、硬化後の透過率が好ましくは80%以上のものが各種用途に適用できることから望ましい。更に、屈折率の調整を考慮すると、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物はフッ素原子の含有量が30%以上のものが好ましい。

【0050】この様にして得られた活性エネルギー線硬化型組成物は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリアリレート類、ポリスチレン類、ポリメタクリル酸メ

チル等のアクリル系（共）重合体類等のプラスチック基材、ガラス、石英ガラス、ネオセラム（日本電気硝子社製）、バイコール（コーニング社製）およびCLEAR CERAM（株式会社オハラ製）等の無機基材に塗布し硬化して使用する。

【0051】本発明に関わる活性エネルギー線硬化性組成物の塗布方法に特に制限はなく、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、カーテンコーター、シャワーコーター、スピンコーター、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、アプリケーション、バーコーター等を用いた方法が挙げられる。

【0052】塗布後、活性エネルギー線を照射することにより硬化を行い、硬化した活性エネルギー線硬化性組成物に、透明の両面粘着フィルムを添付あるいは粘着剤を塗布した後、前述のプラスチック基材あるいは無機基材を張り合わせることで多層フィルムを製造できる。なお、活性エネルギー線硬化性組成物の外層に使用される基材は同じ基材であっても、異なる基材であっても良い。

【0053】また、塗布後、前述のプラスチック基材あるいは無機基材でサンドイッチ構造にした後、活性エネルギー線を照射による硬化を行うことでも、多層フィルムを製造できる。その際、活性エネルギー線硬化性組成物の外層に使用される基材の片面あるいは両面に、凹凸等の立体模様が施すことにより、光学的な意匠性を有する多層フィルムとすることも可能である。

【0054】本発明に関わる活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるためのエネルギー源としては、公知公用の装置、エネルギー源を用いることができ、例えば殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧または高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、または走査型、カーテン型電子線加速器による電子線等を使用することができ、厚みが5 $\mu$ m以下の紫外線硬化の場合、重合効率化の点で窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。また、必要に応じて熱をエネルギー源として併用すること、活性エネルギー線にて硬化した後熱処理を行うことも可能である。

【0055】この様に製造された多層フィルムは、光透過、屈折、反射、散乱、干渉、偏光等の光機能を有する材料として、レンズフィルム、拡散フィルム、光反射フィルム、防眩フィルム、プリズムフィルム、位相差フィルム、導光板、導電フィルム、画質向上フィルム、偏光フィルム等に使用することができる。

【0056】また、本発明に関わる活性エネルギー線硬化性組成物は、光ファイバクラッド材、光学レンズ、導波路、液晶封止材、各種光学用シール材、各種保護膜、光学用接着剤、各種光学部品として幅広く利用することも可能である。

【0057】尚、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物からなる層とその前後に積層される他の素材の透明な層の屈折率を適宜選択することにより、少なくとも3層からなる各種用途用多層フィルムとすることができる。

【0058】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものでないことは勿論である。なお、実施例に示した化合物において、略号の後ろの（A）はアクリレート、

（M）はメタクリレートを表す。

【0059】（製造例1）攪拌機及び温度計を備えた500mlのガラス製円筒フラスコに、前記したモノマーを使用して、A-1-1の91.8g、A-2-4（A）の1.0g、A-2-5（A）の7.0gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-1とする。

【0060】（製造例2）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-26の62.0g、A-2-4（A）の1.0g、2-ヒドロキシエチルアクリレートの7.0gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-26の29.8gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-2とする。

【0061】（製造例3）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-30の65.0g、A-2-4（A）の1.0g、2-ヒドロキシエチルアクリレートの6.0gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-26の27.8gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-3とする。

【0062】（製造例4）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-1の65.0g、A-2-4（A）の1.0g、A-2-5（A）の4.0g、アクリル酸の2.5gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-1の27.3gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-4とする。

【0063】（製造例5）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-1の64.0g、A-2-4（A）の1.0g、4-ヒドロキシブチルアクリレートの6.5gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-1の28.3gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-5とする。

【0064】（製造例6）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-1の30.0g、A-2-4（A）の1.0g、A-1-30の35.0g、4-ヒドロキシブチルアクリレートの6.5gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-1の28.3gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-6とする。

【0065】（製造例7）製造例1と同様の反応装置に、前記したモノマーを使用して、A-1-30の65.0g、A-2-4（A）の1.0g、A-2-5（A）の6.0gおよび光開始剤として、D-9の0.2gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った後、A-1-30の27.8gにより希釈した。得られたものは無色透明で粘りゅうな共重合体と単量体の混合液体であった。この混合液体をP-7とする。

【0066】（実施例1）製造例1で製造したP-1の100gと、前記したモノマーを使用して、C-1-1の2.5g、A-2-4の0.5g、A-2-5の0.2g、C-2-9（A）の2g、2-ヒドロキシエチルアクリレートの2.5gおよびD-9の0.5gを遮光した三角フラスコ中に秤取り、室温にてスターラーチッ

プを用いて攪拌し無色透明な均一液体を得た。得られた溶液を、アスピレーターを用いて減圧脱泡後1μmフィルター濾過することにより活性エネルギー線硬化性組成物を得た。計算により求められるフッ素含有量は54%であった。次に、得られた活性エネルギー線硬化性組成物を屈折率および透過率測定用として、10mm×40mm×1mmの硬化試験片が取れるようなガラス製注型枠中に注入し、ガラス板で覆った。その後出力120W/cmの高圧水銀灯にて2000mJ/cm<sup>2</sup>の照射エネルギーにて完全硬化させることにより該試験片を得た。アップ屈折率計で25℃で測定した屈折率は1.39であり、450nmにおける透過率は、93%であった。さらに、ポリカーボネート基材にアブリケーターにて得られた活性エネルギー線硬化性組成物を塗装後、窒素気流中、出力120W/cmの高圧水銀灯にて2000mJ/cm<sup>2</sup>の照射エネルギーにて完全硬化させることにより試験片を得た。硬化した活性エネルギー線硬化性組成物に、カッターナイフで、2mm角で25個のクロスカットを行い、セロハンテープによる剥離試験を行った結果、25で全く剥離しなかった。剥離試験結果は、剥離なしは25、全部剥離は0で表した。

【0067】（実施例2～11）用いた単量体及び光開始剤を以外は実施例1と同様により、活性エネルギー線硬化性組成物を得、実施例1と同様の評価を行った。表1～3に、これらの結果をまとめて示した。なお、表中の基材は以下の略号で表示した。

PC：ポリカーボネート樹脂、PEN：ポリエチレンナフタレート樹脂、

PET：ポリエチレンテレフタレート樹脂、AC：アクリル樹脂、

G：ガラス板

【0068】（比較例1&2）前記のP-1及びP-7をそれぞれ用い、表3に示すように（メタ）アクリレート（B）を使用しないものについて実施例1と同様に評価した。その結果を表3に示す。

【0069】

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
P-1	100	100	100	100		
P-2					100	
P-3						100
P-4						
P-5						
P-6						
C-1-1	2.5	2.5	2.5	2.5		
A-2-4 (A)	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0
A-2-5 (A)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	2.0	2.0	2.0	4.5	4.0
2-ヒドロキシ エチルアクリレート	2.5					1.0
アクリル酸		2.0				
ジメチルアミノ エチルアクリレート			2.0			
2-アクリロイル オキシエチルアシッド フォスフェート				2.0		
D-9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.39	1.38	1.38	1.38	1.42	1.41
透過率 (%)	93	92	90	91	95	96
フッ素含有量 (%)	54	55	55	55	34	45
基材	PC	G	PET	AC	PEN	PC
剥離試験結果	25	25	25	25	25	25

(注) P-1~6: A-2-4 (A) を使用し、A-2-5 (A) については使用しているものあり。

【0070】  
【表2】

	実 施 例				
	7	8	9	10	11
P-1					
P-2		100			
P-3					
P-4	100				
P-5			100	100	
P-6					100
C-1-1	2.5	2.5			
A-2-4 (A)	0.5	0.5	5.0	5.5	4.5
A-2-5 (A)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2-ヒドロキシ エチルアクリレート		1.0		1.0	
アクリル酸					
ジメチルアミノ エチルアクリレート					
2-アクリロイル オキシエチルアシッド フォスフェート					
D-9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.38	1.42	1.39	1.39	1.39
透過率 (%)	92	97	96	94	93
フッ素含有量 (%)	56	36	52	52	50
基材	PC	PEN	PET	PC	PEN
剥離試験結果	25	25	25	25	25

(注) P-1～6 : A-2-4 (A) を使用し、A-2-5 (A) については使用しているものあり。

【0071】

【表3】

	比較例	
	1	2
P-1	100	
P-7		100
C-1-1	2.5	2.5
A-2-4 (A)	0.5	0.5
A-2-5 (A)	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	2.0
D-9	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.38	1.40
透過率 (%)	93	96
フッ素含有量 (%)	56	36
基材	PC	PEN
剥離試験結果	0	0

(注) P-1 & 7: A-2-4 (A) 及び A-2-5 (A) を使用。

#### 【0072】(実施例12)

(多層フィルムの製造例) 表面に凹凸模様を施したポリカーボネートフィルムに実施例1で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターにて塗装後、出力120W/cmの高圧水銀灯にて照射エネルギー量2000mJ/cm<sup>2</sup>にて窒素雰囲気化で硬化させた。次に、透明のアクリル両面粘着テープを片面のセパレーターを剥がし、硬化させた活性エネルギー線硬化性組成物面に付着させた。さらに片面のセパレーターを剥がした後、アクリル板を貼り付けることにより、ポリカーボネート/活性エネルギー線硬化性組成物/アクリル粘着剤/アクリル板からなる多層フィルムを得た。ポリカーボネートと活性エネルギー線硬化性組成物の屈折率差は、0.5以上であり、得られた多層フィルムは、レンズシートとして有用であった。

#### 【0073】(実施例13)

(多層フィルムの製造例) 表面に凹凸模様を施したポリエチレンナフタレートに実施例5で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターにて塗装後、出力120W/cmの高圧水銀灯にて照射エネルギー量2000mJ/cm<sup>2</sup>にて窒素雰囲気化で硬化させた。次に、透明のアクリル両面粘着テープを片面のセパレーターを剥がし、活性エネルギー線硬化性組成物側に付着させた。さらに片面のセパレーターを剥がした後、アクリル板を貼り付けることにより、ポリエチレンナフタレート/活性エネルギー線硬化性組成物/アクリル粘着剤/アクリル板からなる多層フィルムを得た。ポリエチレンナフタレートと活性エネルギー線硬化性組成物の屈折率差

は、0.5以上であり、得られた多層フィルムは、拡散防止シートとして有用であった。

#### 【0074】(実施例14)

(多層フィルムの製造例) 表面に凹凸模様を施したポリエチレンナフタレートフィルムに実施例10で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターにて塗装後、出力120W/cmの高圧水銀灯にて照射エネルギー量2000mJ/cm<sup>2</sup>にて窒素雰囲気化で硬化させた。次に、透明のアクリル両面粘着テープを片面のセパレーターを剥がし、活性エネルギー線硬化性組成物側に付着させた。さらに片面のセパレーターを剥がした後、アクリル板を貼り付けることにより、ポリエチレンナフタレート/活性エネルギー線硬化性組成物/アクリル粘着剤/アクリル板からなる多層フィルムを得た。ポリエチレンナフタレートと活性エネルギー線硬化性組成物の屈折率差は0.5以上であり、得られた多層フィルムは、レンズシートとして有用であった。

#### 【0075】(実施例15)

(多層フィルムの製造例) 表面に凹凸模様を施したポリカーボネートフィルムに実施例11で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターにて塗装後、出力120W/cmの高圧水銀灯にて照射エネルギー量2000mJ/cm<sup>2</sup>にて窒素雰囲気化で硬化させた。次に、透明のアクリル両面粘着テープを片面のセパレーターを剥がし、硬化させた活性エネルギー線硬化性組成物面に付着させた。さらに片面のセパレーターを剥がした後、アクリル板を貼り付けることにより、ポリカーボネート/活性エネルギー線硬化性組成物/アクリル粘着剤/アクリル板からなる多層フィルムを得た。ポリカーボネートと活性エネルギー線硬化性組成物の屈折率差は、0.5以上であり、得られた多層フィルムは、防眩シートとして有用であった。

#### 【0076】(比較例)

(多層フィルムの製造例) 表面に凹凸模様を施したポリカーボネートフィルムに比較例1で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターにて塗装後、出力120W/cmの高圧水銀灯にて照射エネルギー量2000mJ/cm<sup>2</sup>にて窒素雰囲気化で硬化させた。次に、透明のアクリル両面粘着テープを片面のセパレーターを剥がし、活性エネルギー線硬化性組成物側に付着させた。アクリル板を貼り付けるために、さらに片面のセパレーターを剥がす操作を行ったところ、ポリカーボネートと活性エネルギー線硬化性組成物の界面で剥離が起こり、多層フィルムを製造することができなかった。

#### 【0077】

【発明の効果】本発明のフッ素系活性エネルギー線硬化性組成物およびそれを用いた多層フィルムは、低屈折率性及び透明性に優れ、各種光学用途に有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 265/06		C 0 8 F 265/06	
C 0 9 D 133/04		C 0 9 D 133/04	
133/16		133/16	
G 0 2 B 6/00	3 9 1	G 0 2 B 6/00	3 9 1
// C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	
5/00		5/00	Z

(72)発明者 長尾 憲治  
 奈良県奈良市二条町 2 - 8 - 9

F ターム (参考) 2H050 AB44Y AB48Y  
 4F100 AK25B AK41 AK45 AT00A  
 AT00C BA03 BA04 BA05  
 BA10A BA10B BA10C BA26  
 GB90 JB14B JN01 JN18  
 JN18A JN18C YY00B  
 4J026 AA45 AC25 BA25 BA27 BA28  
 BA30 BA34 DA05 DB02 DB05  
 DB06 DB36 GA07 GA08 GA10  
 4J038 CG142 CH232 FA112 FA151  
 FA161 GA03 GA06 GA09  
 GA12 GA13 GA14 NA17 PA17  
 PB08 PC02 PC03 PC08  
 4J100 AJ01Q AJ02Q AJ08Q AJ09Q  
 AL08P AL08R AL09Q AL11R  
 AL26P AL36Q BA02R BA05R  
 BA08Q BA31Q BA56Q BA64Q  
 BA66Q BB17P BB18P BC01R  
 BC03R BC04R BC07R BC09R  
 BC26R BC28R BC43R CA04  
 CA05 CA06 DA63 JA32



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

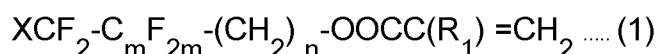
### [Claim(s)]

[Claim 1]An activity energy-line hardening setup-of-tooling product whose refractive index after hardening acrylate (B) which has a fluorine-containing acrylic compound, and/or its polymer (A) and functional group (meta) is used as an essential ingredient, and is 1.50 or less.

[Claim 2]The activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 which uses as an essential ingredient at least one sort of acrylate (meta) as which acrylate (B) which has a functional group (meta) is chosen from acrylate which has a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, and a phosphate group (meta).

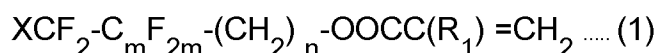
[Claim 3]The activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2 which is what has at least one sort of functional groups as which a polymer (A) of a fluorine-containing acrylic compound is chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group.

[Claim 4]A fluorine-containing acrylic compound and/or its polymer (A) are general formulas (1).



As for H or F, and m, an integer of 0, or 1-20 and n of X are the integers of 0, or 1-6 among [type, and R<sub>1</sub> expresses H, CH<sub>3</sub>, F, or CL. A homopolymer of fluorine-containing (meta) acrylate expressed with], and fluorine-containing (meta) acrylate expressed with a general formula (1), The activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to any one of claims 1 to 3 which is at least one sort chosen from a group of a copolymer which comprises fluorine-containing (meta) acrylate, one kind, or two kinds or more of non-fluoride (meta) acrylate expressed with a general formula (1).

[Claim 5]A polymer (A) of a fluorine-containing acrylic compound is a general formula (1).



As for H or F, and m, an integer of 0, or 1-20 and n of X are the integers of 0, or 1-6 among [type, and  $R_1$  expresses H,  $CH_3$ , F, or Cl. Fluorine-containing (meta) acrylate expressed with], a hydroxyl group, a carboxyl group, The activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to any one of claims 1 to 4 which is a copolymer which uses as an essential ingredient at least one sort of acrylate (meta) (B) chosen from acrylate which has at least one sort of functional groups chosen from a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta).

[Claim 6]The activity energy-line hardening setup-of-tooling product according to any one of claims 1 to 5 whose fluorine content in a constituent is 30 % of the weight or more.

[Claim 7]A multilayer film which a layer obtained from one activity energy-line hardening setup-of-tooling product of claims 1-6 forms an internal layer, and has the multilayer structure of at least three or more layers.

[Claim 8]The multilayer film according to claim 7 whose fluorine content of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product is 30 % of the weight or more.

[Claim 9]The multilayer film according to claim 7 or 8 which touches a refractive index of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product which forms an internal layer and whose difference of a refractive index of one layer is 0.5 or more at least.

[Claim 10]The multilayer film according to any one of claims 7 to 9 which touches a layer formed with an activity energy-line hardening setup-of-tooling product and in which a solid pattern is given to the surface of one layer at least.

[Claim 11]The multilayer film according to any one of claims 7 to 9 which touches a layer formed with an activity energy-line hardening setup-of-tooling product and whose one layer is thermoplastics at least.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the multilayer film using the fluorine system activity energy-line hardenability constituent and it which have low-refractive-index nature.

[0002]

[Description of the Prior Art]With development of IT art in recent years A cellular phone, a notebook sized personal computer, a video camera, Development of several kinds of coupling parts for building the system containing the spread of various OA equipment, such as multimedia products, such as a projector, or various terminal equipments, a printer, and a facsimile, the optical fiber for using these functionally further, and it is remarkable. Almost all these products and parts apply the optical system using a light source or visible light to one of the portions, or measures which are not spoiled by visible light in original performance are taken. Therefore, there are not few cases where the optical characteristic is required as a material in such a product and parts.

[0003]In it, low-refractive-index nature is indispensable in the design of an optical fiber clad plate, various lens material, an optical film, etc. Generally a refractive index is defined by the formula of the following Lorentz-Lorenz.

$$(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2) = R/V$$
 [As for  $n_D$ , molecular refraction and V of a refractive index and R are molecular volume among a formula. ]

Here, in order to realize low-refractive-index nature, the molecular refraction R is small, it is preferred that the molecular volume V is large, and a fluorine atom can realize low-refractive-index nature most from this point. In fact, the low-refractive-index polymer called for by calculation is introduced to W.Groh and A.Zimmermann, Macromolecules, 24, and 6660 (1991), and a fluorine system shows the lowest refractive index.

[0004]From such a background, the various low-refractive-index optical materials using fluororesin are proposed. In order to improve low-refractive-index nature, there is the necessity of making a fluorine content high, but mechanical strengths, such as endurance, cannot be satisfied. Then, although it does not use for the outermost layer where a mechanical property is demanded but compensating a mechanical property is also considered by making fluororesin with a low mechanical strength into sandwich structure in the layer which is excellent in a mechanical characteristic, Adhesion of fluororesin with an outer layer is low, and since interfacial peeling happens, the actual condition is that that with which it is fully satisfied of a mechanical strength is not obtained.

[0005]

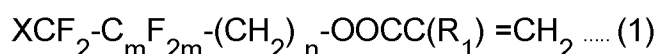
[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the fluorine system activity energy-line hardenability constituent which has low-refractive-index nature, and to provide the multilayer film excellent in the transparency which can be further used as various optical applications using it in the situation shown above.

[0006]

[Means for Solving the Problem]Then, this invention persons found out a multilayer film using a fluorine system activity energy-line hardenability constituent and it which have low-refractive-index nature, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve an aforementioned problem. Namely, acrylate in which this invention has a fluorine-containing acrylic compound, and/or its polymer (A) and functional group (meta), At least one sort of acrylate (meta) (B) chosen from acrylate which has a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group preferably (meta) is used as an essential ingredient, And a refractive index after hardening is related with a multilayer film which makes an internal layer an activity energy-line hardening setup-of-tooling product and this activity energy-line hardening setup-of-tooling product which are 1.50 or less.

[0007]

[Embodiment of the Invention]The fluorine-containing acrylic compound in this invention and its polymer (A) are a homopolymer of the acrylic compound (meta) containing fluoride, and this compound, and a copolymer with other vinyl monomers. As an acrylic compound (meta) containing this fluoride, the acrylic compound which has a fluoride content alkyl group (meta) is preferred, and it is especially a following general formula (1).



As for H or F, and m, the integer of 0, or 1-20 and n of X are the integers of 0, or 1-6 among [type, and R<sub>1</sub> expresses H, CH<sub>3</sub>, F, or Cl. The fluorine-containing (meta) acrylate expressed with] is preferred.

[0008]Although there is no restriction in particular as a compound expressed with a general formula (1), the compound like the following is mentioned as an illustration compound.

A-1- 1 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  A-1-2 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  A-1- 3 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$  A-1-4 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$  A-1- 5 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  A-1-6 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  A-1- 7 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  A-1-8 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  A-1- 9 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  A-1-10 :  $\text{CH}_2=\text{CFCOOC}.\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  A-1-11 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$   
 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}$  A-1-12 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  A-1-13 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COO}_6$   
 $(\text{CH}_2)\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  A-1-14. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_3$  A-1-15 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$  A-1-16 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  A-1-17. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  A-1-18 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$   
 $\text{COOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}$  A-1-19. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}$  A-1-20 :  $2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  A-1-  
 21. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CFHCF}_3$  A-1-22 :  $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$  A-1-23 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  A-1-24. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCHCF}_2\text{CFHCF}_3$  A-1-25 :  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{F}_{21}$  A-1-26. :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2$  HA-1-27. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2$  HA-1-28. :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4$  HA-1-29 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$  A-1-30 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_4$  HA-1- 31 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6$  HA-1-32 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6$  HA-1-33 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_8$  HA-1-34. :  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_8$  HA-1-35. :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}$  HA-1-36. :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{12}$  HA-1-37. :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{14}$  HA-1-38. :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{18}$  HA-1-39. :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_4$  HA-1-40 :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7$  HA-1-41. :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}.\text{OOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7$  HA-1-42. :  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_6$  HA-1-43 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)\text{C}_8\text{F}_{17}$  A-1-44. :  
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$  A-1-43 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , in addition this

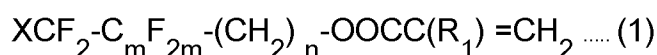
invention according to the above-mentioned example. Of course, it is not what is limited at all. If the fluorine-containing (meta) acrylate expressed with a general formula (1) is used, while it is possible to reduce the refractive index of this constituent effectively, When the fluorine system polymer mentioned later is introduced, it becomes possible to adjust to the viscosity corresponding to spreading aiming at this constituent, and fabrication-operation nature, without reducing the translucency of an optical material. According to this invention person's etc. knowledge, although a fluorine content is high and nine or more things have advantageous m in a general formula (1) to low-refractive-index-izing, on the other hand, crystallinity reduces the translucency of a hardened material highly. Although the translucency of fitness and a

hardened material also has high compatibility with other constituents, since the fluorine content is low, three or less thing has m disadvantageous for realization of low-refractive-index-izing. Although the optimal compound changes also with kinds of the refractive index made into the purpose, translucency, and optical material from such a viewpoint, in order to reconcile low-refractive-index nature and translucency, it is preferred that m in a general formula (1) uses the thing of 4-8. Even if only one kind is used for the compound shown by a general formula (1) and two or more kinds of compounds are simultaneously used for it, do not care about it, and, From a viewpoint of coexistence of the low-refractive-index nature and translucency which were mentioned above, two or more kinds of compounds in which the chain length of  $C_m F_{2m}$  portion differs depending on the case may be used simultaneously. Even if  $C_m F_{2m}$  portion is straight chain shape and it is branched state, it is not cared about so that clearly from the structure of a general formula. In order to adjust to the optimal viscosity that can realize size made into the coating aiming at this constituent, the allocated type method, and the purpose, it is preferred that the fluorine system polymer is introduced into this constituent.

[0009]In order to adjust this constituent to the optimal viscosity according to this invention persons' knowledge, with low-refractive-index nature, compatibility with other constituents, and the translucency of a hardened material maintained, It is preferred to introduce the copolymer which comprises fluorine-containing (meta) acrylate, one kind, or two kinds or more of non-fluoride (meta) acrylate expressed with the homopolymer of the fluorine-containing (meta) acrylate expressed with a general formula (1) or a general formula (1).

[0010]As a polymer (A) of the fluorine-containing acrylic compound used by this invention, What polymerized the acrylic compound (meta) containing the above-mentioned fluoride is preferred, They are one kind of the homopolymer of the fluorine-containing (meta) acrylate expressed especially with a general formula (1), and the fluorine-containing (meta) acrylate expressed with a general formula (1) and other vinyl monomers, or two kinds or more of copolymers.

[0011]As a polymer (A) of this fluorine-containing acrylic compound, the copolymer of the fluorine-containing (meta) acrylate expressed with the above-mentioned general formula (1) and other vinyl monomers is preferred, and it is especially a general formula (1).



As for H or F, and m, the integer of 0, or 1-20 and n of X are the integers of 0, or 1-6 among [type, and  $R_1$  expresses H,  $CH_3$ , F, or Cl. The copolymer which uses as an essential ingredient at least one sort of acrylate (meta) chosen from the fluorine-containing (meta) acrylate expressed with] and the acrylate which has a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta) is preferred.

[0012]As other vinyl monomers mentioned above, it is a non-fluoride vinyl monomer, for

example, non-fluoride (meta) acrylate, vinyl acetate, styrene, ethylene, etc. can be raised, and especially non-fluoride (meta) acrylate is preferred.

[0013] If it is a compound which contains an acrylyl group and/or a methacryloyl group as non-fluoride (meta) acrylate without including a fluorine atom in a molecule, the compound of publicly known public use can be used without restriction. As such a compound, for example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, i-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, decyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Aliphatic group ester (meta) acrylate, such as isostearyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, allyl (meta) acrylate, butoxyethyl (meta) acrylate, Butoxyethylene glycol (meta) acrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, 2-methoxy ethyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, Methoxy dipropylene glycol (meta) acrylate, nonylphenoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, nonylphenoxypolypropylene-glycol (meta) acrylate, Phenoxyethyl (meta) acrylate, phenoxydipropylene glucohol (meta) acrylate, Phenoxypropylene glucohol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Methoxy-ized cyclodecatrien (meta) acrylate, phenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyloxyethyl (meta) acrylate, and 5.1.2.0<sup>2</sup> and tricyclo [6] deca nil (meta) acrylate are mentioned. It is at least one sort of acrylate (meta) preferably chosen from the acrylate which has a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta) among these compounds.

[0014] In these compounds, that in which an ester part substituent has cyclic structure by a little introduction as that which is effective in the transparency of a fluorine-containing copolymer and compatibility \*\*\*\*\* with other ingredients raising the translucency of a hardened material is more preferred. Next, only what was illustrated is not limited although it is illustrated.

A-2-1 : Benzyl (meta) acrylate A-2-2. : Cyclohexyl (meta) acrylate A-2-3. : Dicyclopentanil (metha)acrylate A-2-4. : JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate A-2-5. : Isobornyl (meta) acrylate A-2-6. : . Methoxy-ized cyclodecalin (meta) acrylate A-2-7. : Phenyl (meta) acrylate A-2-8. : JISHIKURO pentenyloxyethyl (meta) acrylate A-2-9 : 5.1.2.0<sup>2</sup> and tricyclo [6] deca nil (meta) acrylate A-2-10 : Adamanthyl (meta) acrylate A-2-11 : Dimethyl adamantyl (meta) acrylate

[0015] From a temperature stability viewpoint concerning the transparency of a hardened material in the inside of this to dicyclopentanil(metha)acrylate. JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyloxyethyl (meta) acrylate, 5.1.2.0<sup>2</sup> and tricyclo [6] deca nil (meta) acrylate, and especially isobornyl (meta) acrylate are preferred.

[0016] Such non-fluoride (meta) acrylate may use only one kind, and no matter it may use two or more kinds in what combination, it is not cared about.

[0017]Next, the acrylate (B) in which the constituent of this invention has a functional group other than a fluorine-containing acrylic compound and/or its polymer (A) as an essential ingredient (meta) is added. As this (meta) acrylate (B), What has a functional group which makes adhesion improve to a substrate is preferred, For example, what can raise at least one sort of acrylate (meta) chosen from the acrylate which has a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta), and has especially a hydroxyl group is preferred.

[0018]If the example of representation of the acrylate which has a hydroxyl group of the above-mentioned (meta) acrylate (B) (meta) is given, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, 3-hydroxybutyl (meta) acrylate, 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, di-2-hydroxyethyl fumarate, mono-2-hydroxyethyl monobutyl fumarate. Or a polypropylene glycol. Or polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, plaque cell FM, alpha like FA monomer [product made from Die Cell Chemicals, and caprolactone addition monomer], the addition of the hydroxy alkyl ester of beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid, or these and epsilon-caprolactone, and ARONIKKUSU It is an addition etc. about glycidyl (meta-) acrylate and monocarboxylic acid compounds, such as M-5700 (made by Toagosei Industries).

[0019]If the example of representation of the acrylate which has a carboxyl group (meta) is given, (Meta) Unsaturation mono- or dicarboxylic acid like acrylic acid, crotonic acid, maleate, fumaric acid, itaconic acid, or citraconic acid is begun, alpha, such as monoester of these dicarboxylic acid and monohydric alcohol, beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid; 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxybutyl (meta) acrylate, 3-hydroxybutyl (meta) acrylate, 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxyl group content (meta) acrylate and maleate like di-2-hydroxyethyl fumarate, mono-2-hydroxyethyl monobutyl fumarate, or polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, Amber acid, phthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, benzene tricarboxylic acid, benzenetetra-carboxylic acid, "himic acid" [Hitachi Chemical Co., Ltd. products] There are an addition with the anhydride of the polycarboxylic acid like tetra KURORU phthalic acid or DODESHINIRU amber acid, etc.

[0020]If the example of representation of the acrylate which has a sulfonic group (meta) is given, it will be ethyl acrylate (meta) sulfonic acid etc.

[0021]It will be dialkyl if it limits for giving the example of representation of the acrylate which has a phosphate group (meta). [(meta) AKURIRO yloxy alkyl] Phosphate or (meta) AKURIRO yloxy alkyl acid phosphate, dialkyl [(meta) AKURIRO yloxy alkyl] Phosphite or (meta) AKURIROIROKISHI alkyl acid phosphite is mentioned, Furthermore, the above-mentioned (meta) AKURIRO yloxy alkyl acid phosphate. \*\* Epoxy group content vinyl system monomers,



such as an alkylene oxide addition, glycidyl (meta) acrylate, methyl glycidyl (meta) acrylate, etc. of acid phosphite, phosphoric acid, phosphorous acid, or the ester compound of these acid ester, It is 3-chloro-2-acid HOSUHOKI Cipro pill (meta) acrylate etc. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0022]If it limits for giving the example of representation of the acrylate which has an amino group (meta), there is dialkylamino alkyl (meta) acrylate, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate.

[0023]Here, at least one sort of acrylate (meta) (B) chosen from the acrylate which has the hydroxyl group of this invention, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta) is used in the quantity in which a target transparency level is not reduced as an optical material. If it is the quantity in which target transparency is not reduced, there will be no restriction in particular in the amount used, but it is preferred from the field of low-refractive-index nature to use the smallest possible quantity on the level with which it is satisfied of adhesion with a substrate.

[0024]As a polymer of the desirable fluorine-containing acrylic compound used by this invention, A post cure refractive index is 1.50 or less, and A hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, It is a copolymer which uses as an essential ingredient the acrylate which has at least one sort of functional groups chosen from a phosphate group and an amino group, and has the compound expressed with the above-mentioned general formula (1), the above-mentioned hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and an amino group (meta).

[0025]Of course as these copolymerization ingredients, may use the above-mentioned non-fluoride (meta) acrylate, and in the above-mentioned non-fluoride (meta) acrylate, the compound like A-2-11 is mentioned from A-2-1 in which the above-mentioned ester part substituent has cyclic structure as that which is effective in the transparency of a fluorine-containing copolymer and compatibility \*\*\*\*\* with other ingredients raising the translucency of a hardened material by a little introduction. From a temperature stability viewpoint concerning the transparency of a hardened material in the inside of it to dicyclopentanil(metha)acrylate.

JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyloxyethyl (meta) acrylate, 5.1.2.0<sup>2</sup> and tricyclo [6] deca nil (meta) acrylate, and especially isobornyl (meta) acrylate are preferred.

[0026]When using the polymer of a fluorine-containing acrylic compound, there is no restriction in the manufacturing method of a polymer in any way, Although heat, light, an electron beam, radiation, etc. can be manufactured as polymerization start energy based on polymerization mechanisms, such as a publicly known method, i.e., a radical polymerization method, a cationic polymerization method, and an anionic polymerization method, by solution polymerization method, mass polymerization method, an emulsion polymerization method, etc., Industrially, the radical polymerization method which makes heat and/or light start energy

is preferred.

[0027]As polymerization start energy, when using heat, The thermal polymerization initiator of a non-catalyst or this business world publicly known public use can be used without restriction, For example, metal chelate compound of azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide and hyperoxidation diacyl, azobisisobutyronitrile, and phenylazo triphenylmethane, Mn(acac) 3, etc., etc. are mentioned. Also when using light like ultraviolet rays, the photopolymerization initiator (for example, compound shown in the below-mentioned D-1 to D-11) of this business world publicly known public use can be used. It is also possible by adding the photosensitizer of the publicly known public use of an amine compound, phosphorus compounds, etc. if needed to quicken a polymerization. an electron beam or radiation -- in obtaining a polymer, it does not need addition of a polymerization initiator.

[0028]When performing a radical polymerization, it is also possible by using together the chain transfer agent of publicly known public use if needed to adjust a molecular weight. As a chain transfer agent, compounds, such as lauryl mercaptan, 2-mercaptoethanol, ethylthioglycolic acid, octylthio glycolic acid, and gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, can be mentioned. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

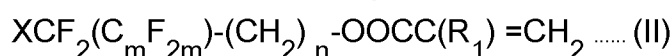
[0029]When performing solution polymerization, there is no restriction in particular also in the kind of solvent, and For example, ethanol, Alcohols, such as isopropyl alcohol, n-butanol, isobutanol, and tert-butanol, Ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methyl amyl ketone. Ester species, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate, 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid propyl, 2-hydroxypropanoic acid butyl, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic acid propyl, Monocarboxylic acid ester species, such as 2-methoxy butyl propionate, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide and N-methyl pyrrolidone, methyl cellosolve, Ether, such as cellosolve, butyl cellosolve, butylcarbitol, and ethylcellosolve acetate, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol and ester species of those, such as propylene glycol monobutyl ether acetate, Halogen system solvents, such as 1,1,1-trichloroethane and chloroform, All of fluorination inert liquids, such as aromatic series, such as ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, benzene, toluene, and xylene, and also perphloro octane, and perphloro tri-n-butylamine, can be used. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0030]When manufacturing a copolymer as a polymer of a fluorine-containing acrylic compound, it is possible to control these sequences by selection of a polymerization mechanism, an initiator, a chain transfer agent, etc. other than the block determined with the combination of a monomer and a mutual and random sequence freely. If it is the polymer

manufactured by the method of publicly known public use, the polymer in connection with this invention can be used even if it is a polymer which has what kind of sequence. Any polymer of a homopolymer and a copolymer and using only one kind can also use two or more kinds simultaneously.

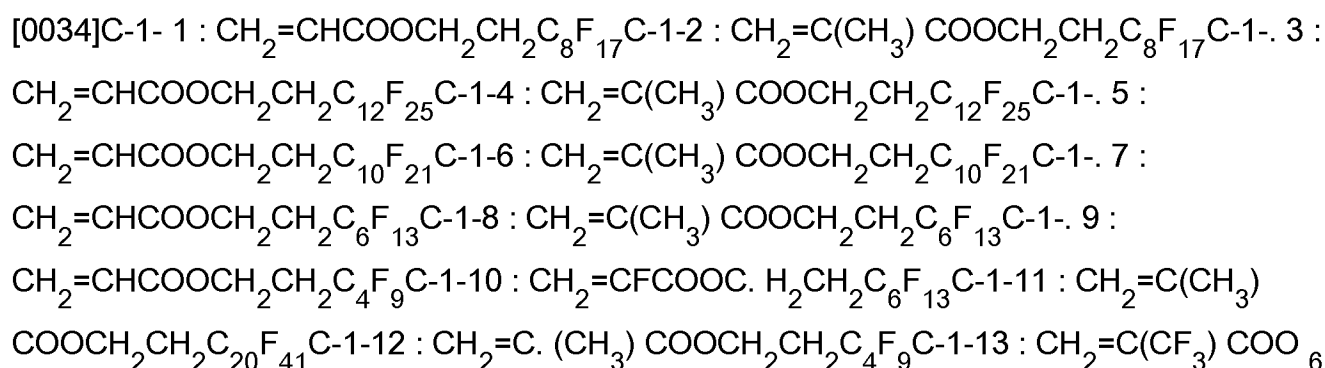
[0031] There is no restriction in particular also in the molecular weight of the polymer of the fluorine-containing acrylic compound concerning this invention, and molecular weight distribution. although processing-conditions \*\*\*\*\* of this constituent at the time of the molecular weight of a polymer producing an optical material changes with the viscosity of this constituent, the mechanical strengths of the optical material demanded, etc. -- desirable -- 2,000-3,000,000 -- it is 5,000-2,000,000 more preferably. It is also possible to introduce two or more kinds of polymers in which molecular weights differ into this constituent from viewpoints of the workability at the time of producing viscosity and an optical material, a dynamic characteristic manifestation of an optical material, etc.

[0032] Although the content in this constituent of the polymer of the fluorine-containing acrylic compound concerning this invention changes with the translucency which appears as compatibility with the optimal viscosity demanded when producing an optical material, a processing method, and other constituents, and its result, this constituent, These 0.01 to 80 % of the weight of constituent Naka is 0.1 to 20 % of the weight still more preferably 0.05 to 50% of the weight preferably. According to this invention person's etc. knowledge, it is also possible to use together the monomer (C-1) mainly expressed with following general formula (II) other than the aforementioned (meta) acrylate (B) which is the main ingredients by the constituent of this invention from a viewpoint of refractive-index control.



(As for F or H, and m, the integer of 0-20 and n of X are the integers of 0, or 1-6 among a formula, and  $\text{R}_1$  expresses the above and homonymy.)

[0033] If a monomer (C-1) is a compound expressed with general formula (II), the compound of publicly known public use can be used for it without restriction. The compound like the following is mentioned as a concrete compound of a monomer (C-1).



$(\text{CH}_2)_{10}\text{F}_{21}\text{C}-1-14. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2\text{CF}_3\text{C}-1-15 : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3\text{C}-1-16 :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}-1-17. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}-1-18 : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$   
 $\text{COOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}\text{C}-1-19. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_{20}\text{F}_{41}\text{C}-1-20\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 : \text{CF}(\text{CF}_3)$   
 $_2\text{C}-1-21. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2\text{CFHCF}_3\text{C}-1-22 : \text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5\text{C}-1-23 :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{C}-1-24. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCHCF}_2\text{CFHCF}_3\text{C}-1-25 :$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{C}-1-26. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{HC}-1-27. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$   
 $\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{HC}-1-28. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{HC}-1-29 :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3\text{C}-1-30 : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CF}_2)_4\text{HC}-1-31. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{HC}-1-32. :$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{HC}-1-33. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{HC}-1-34. :$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{HC}-1-35. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{HC}-1-36. :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{HC}-1-37. : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{HC}-1-38. :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{18}\text{HC}-1-39. : \text{CH}_2=\text{CHCOOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_4\text{HC}-1-40 :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{HC}-1-41. : \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{HC}-1-42. :$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_6\text{HC}-1-43 : \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}-1-44. :$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5\text{C}-1-43 : \text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , in addition this

invention according to the above-mentioned example. Of course, it is not what is limited at all.

[0035]According to this invention person's etc. knowledge, although a fluorine content is high and nine or more things have advantageous m in general formula (II) to low-refractive-index-izing, on the other hand, crystallinity reduces the transparency of a hardened material highly. Although the transparency of fitness and a hardened material also has high compatibility with other constituents, since the fluorine content is low, the thing of 0 has m disadvantageous for realization of low-refractive-index-izing. Although the optimal compound changes from such a viewpoint also with the refractive index made into the purpose, transparency, and compatibility with other constituents, in order to reconcile low-refractive-index nature and transparency, the thing of 1-8 has preferred m in general formula (II), and the thing of 3-7 has more preferred m.

[0036]Even if only one kind is used for the above-mentioned monomer (C-1) and two or more kinds of compounds are simultaneously used for it, it is not cared about. Even if a  $\text{C}_m\text{F}_{2m}$  portion is straight chain shape and it is branched state, it is not cared about so that clearly from the structure of a general formula.

[0037]When using a monomer (C-1) together, there is no restriction in particular in the amount used, but. changing with  $\text{CF}_2$  chain length in the target refractive index, a monomer (A), and a monomer (C-1), transparency, mechanical properties, etc. -- the inside of this constituent -- it is

20 to 70 % of the weight still more preferably ten to 70% of the weight preferably five to 80% of the weight.

[0038]The polyfunctional monomer (C-2) which has two or more acrylyl groups (meta) in the monad mentioned especially later can also be used together. It is preferred that X of general formula (II) of them uses the thing of H as the aforementioned (meta) acrylate (B) from the improvement in compatibility, the transparency of a hardened material, and a viewpoint of the improvement in a mechanical property. general -- general formula (II) -- terminal-structures- $\text{CF}_2\text{H}$  of the monomer (A) whose inner X is H -- general formula (II) -- as compared with terminal-structures- $\text{CF}_3$  of the monomer (A) whose inner X is F, it is known that the surface free energy is high. Therefore,  $-\text{CF}_2\text{H}$  can be presumed to be that whose compatibility improves, that it is easy to reduce the interfacial tension in the inside of a constituent as compared with  $-\text{CF}_3$ , or when an SP value changes. Thus, if the compatibility of a fluorine-containing compound and a non-fluorine compound improves, the tolerance level of the materials design to the characteristic made into the purpose will spread, and it will become possible to find out the new constituent which was not found out conventionally. From such a point, the compound whose X in general formula (II) is H will play a very important role depending on a system.

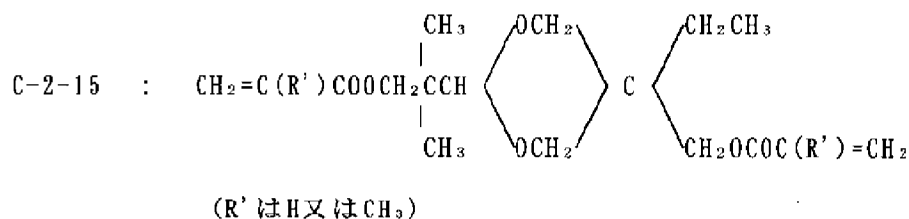
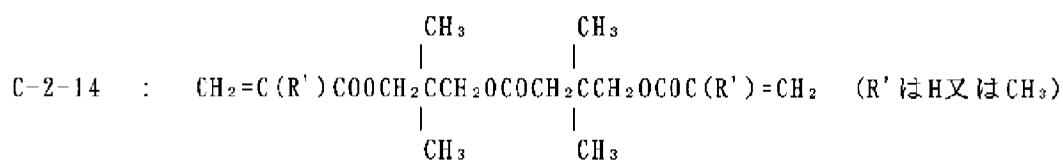
[0039]In this invention, it is mainly effective to introduce the polyfunctional monomer (C-2) which has two or more acrylyl groups (meta) in a monad for mechanical properties and various durability enhancement. If a polyfunctional monomer (C-2) is a compound which has two or more acrylyl groups (meta) in a monad, the compound of publicly known public use can be used for it without restriction. The compound like the following is mentioned as a concrete compound of a monomer (C-2).

[0040]C-2- . 1 : Ethylene-glycol-di(metha)acrylate C-2-. 2 : Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate C-2-3 : Triethylene glycol di(metha)acrylate C-2-4 : Poly ethylene glycol di(metha) acrylate (number average molecular weight: 150-1000)

C-2- 5 : Propyleneglycol di(meth) acrylate C-2-6 : Dipropylene GURIKORUJI (meta-) acrylate C-2-7 : Tori propyleneglycol di(meth) acrylate C-2-8 : . Poly propyleneglycol di(meth) acrylate (number average molecular weight: 150-1000)

C-2- 9 : Neopentyl-glycol-di(metha)acrylate C-2-10 : 1 and 3-butanediol di(metha)acrylate C-2-11 : 1 and 4-butanediol di(metha)acrylate C-2-12 : . 1,6-hexanediol di(metha)acrylate C-2-13 : Hydroxy pivalate ester neopentyl glycol di(metha)acrylate [0041]

[Formula 1]



[0042]

C-2-16 : Bisphenol A di(meth)acrylate C-2-17 : A TORIMECHI roll pro pantry. (Meta) Acrylate C-2-18 : Penta ERIS RUTORUTORI (meta) acrylate C-2-19 : Dipenta ERISURU toll hexa (meta) acrylate C-2-20 : PENTAE lisle toll tetra (meta) acrylate C-2-21 : TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate C-2-22 : Dipenta ERISURUTORUMONO hydroxypenta (meta) acrylate C-2-23 : JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate [0043]As examples other than the above, it is NEOMA. NA-305, NEOMA BA-601, NEOMA TA-505, NEOMA TA-401, NEOMA PHA-405X, NEOMA TA705X, NEOMA EA400X, NEOMA EE401X, NEOMA HB605X (above) EP405X, NEOMA HB601X, NEOMA The Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, KAYARAD HY-220, KAYARAD HX-620, KAYARAD D-310, KAYARAD D-320, KAYARAD D-330, KAYARAD DPHA, KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA-120 (above, Nippon Kayaku make), etc. are mentioned. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0044]As an energy source for stiffening an activity energy-line hardenability constituent in connection with this invention, activity energy lines, such as one or more kinds of lights, an electron beam, and radiation, can be used. It is also possible to use heat together as an energy source with these activity energy line depending on the case. When using lights, such as ultraviolet rays, as an activity energy line, it is preferred to use a photoinitiator of publicly known public use as a catalyst. A compound like the following is mentioned as an example of a photoinitiator.

[0045]D- 1 : Benzophenone D- 2 : Acetophenone D- 3 : Benzoin D- 4 : benzoin ethyl ether D- 5 : Benzoin isobutyl ether D- 6 : Benzyl methyl ketal D- 7 : azobisisobutyronitrile D- 8 : 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone D- 9 : 2-hydroxy-2-methyl 1-phenyl-1-one D-10 : 1-(4'-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one D-11 : 1-(4'-dodecylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one D-12 : 3,3' 4,4'-tetra(t-butyl par oxycarbonyl) benzophenone D-13 : 4,4''-diethyliso phtalo Foehn D-14 : 2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one D-15 : Benzoin iso-propyl ether D-16 : Thioxanthone D-17 : 2-chloro thioxanthone D-18 : 2-methylthioxanthone D-19 : 2-isoprophylthioxanthone D-20 : 2-methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-MO. RUFORINO propan-1-

one D-21 : . 2-benzyl-2-dimethylamino 1-. (4-morpholinophenyl)-butanone-1D-22. : A screw. (2 and 6-dimethoxybenzoyl)-2, 4, 4-trimethyl pentyl phosphine oxide D-23 : Bis(2,4,6, - trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide D-24 : 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, in addition this invention according to the above-mentioned example. Of course, it is not what is limited at all. Even if a photoinitiator uses only one kind, and it uses two or more kinds together simultaneously, it is not cared about. In these, a viewpoint of compatibility with a monomer in a constituent to especially D-9 is good \*\*\*\*.

[0046]Photosensitizers, such as an amine compound or phosphorus compounds, can be added if needed, and a polymerization can also be quickened. The amount of photoinitiator used occupied in an activity energy-line hardenability constituent concerning this invention is 0.3 to 7 % of the weight especially preferably 0.1 to 10% of the weight more preferably 0.01 to 15% of the weight. In carrying out polymerization curing with an electron beam or radiation, it does not need addition in particular of a polymerization initiator etc.

[0047]To an activity energy-line hardenability constituent in connection with this invention, it is also possible to add various additive agents of publicly known public use if needed. As an additive agent, a coupling agent for raising adhesion with substrates, such as a solvent for viscosity control, light stabilizer-proof, weathering stabilizer, heat-resistant stabilizer, a defoaming agent, fire retardant, a leveling agent, a release agent, colorant, a surface modifier, and also glass, is mentioned. As a coupling agent, the Silang system, a titanium system, and the Jill \*\*\_\*\*\*\*\* system are mentioned, for example, In these, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, dimethylvinyl methoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl methoxysilane, Especially Silang systems, such as gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-acryloxypropyl methyl trimethoxysilane, gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, and gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, are preferred. Of course, this invention is not what is limited in any way by the above-mentioned example.

[0048]It is also possible to mainly introduce suitably oligomer or polymer of publicly known public use for the purpose of viscosity control of this constituent according to processing methods, such as a coating method of this constituent and a forming process.

[0049]It \*\*, and an activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention is adjusted so that a refractive index after hardening may become 1.43 or less preferably 1.50 or less. Although an activity energy-line hardening setup-of-tooling product in particular of this invention is not restricted, it is desirable from transmissivity after hardening being preferred and not less than 80% of thing being able to apply to a various application. When adjustment of a refractive index is taken into consideration, an activity energy-line hardening setup-of-

tooling product of this invention has [ not less than 30% of thing ] preferred content of a fluorine atom.

[0050]Thus, an obtained activity energy-line hardening setup-of-tooling product, Polyester, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate. Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, and polyamide. Plastics base materials, such as acrylic (\*\*) polymers, such as polycarbonate, polyarylates, polystyrene, and poly methyl methacrylate, It is applied, hardened and used for inorganic substrates, such as glass, silica glass, neo Ceram (made by Nippon Electric Glass Co., Ltd.), a by call (made by Corning, Inc.), and CLEARCERAM (made by Ohara Inc.).

[0051]There is no restriction in particular in a coating method of an activity energy-line hardenability constituent in connection with this invention, A method using a photogravure coating machine, a roll coater, a comma coating machine, a knife coating machine, a curtain coating machine, a shower coating machine, a spin coater, dipping, screen-stencil, a spray, an applicator, a bar coating machine, etc. is mentioned.

[0052]After spreading, after hardening and applying attachment or a binder to a hardened activity energy-line hardening setup-of-tooling product for a transparent double-sided adhesion film by irradiating with an activity energy line, a multilayer film can be manufactured by pasting together an above-mentioned plastics base material or an inorganic substrate. Even if a substrate used for an outer layer of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product is the same substrate, it may be a different substrate.

[0053]After spreading, after using sandwich structure by an above-mentioned plastics base material or an inorganic substrate, performing hardening according an activity energy line to an exposure can also manufacture a multilayer film. In that case, when solid patterns, such as unevenness, give one side or both sides of a substrate which are used for an outer layer of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product, it is also possible to consider it as a multilayer film which has optical design nature.

[0054]As an energy source for stiffening an activity energy-line hardenability constituent in connection with this invention, Can use a device of publicly known public use, and an energy source, and For example, germicidal lamp glass, A fluorescent lamp for ultraviolet rays, a carbon arc, a xenon lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp for a copy, A medium voltage or a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, an electrodeless lamp, a metal halide lamp, An electron beam by ultraviolet rays which use available light etc. as a light source or a scanning-type, and a curtain type electron beam accelerator, etc. can be used, and when thickness is ultraviolet curing of 5 micrometers or less, it is preferred to glare under inert gas atmospheres, such as nitrogen gas, in respect of polymerization increase in efficiency. It is also possible to use heat together as an energy source if needed and to perform stress relief heat treatment hardened with an activity energy line.



[0055]A multilayer film manufactured by this appearance as a material which has optical functions, such as light transmission, refraction, reflection, dispersion, interference, and polarization, It can be used for a lens film, a diffusion film, a light reflex film, an anti-glare film, a prism film, a phase difference film, a light guide plate, an electric conduction film, an upper film for image quality, a polarization film, etc.

[0056]An activity energy-line hardening setup-of-tooling product in connection with this invention can also be broadly used as adhesives for an optical fiber clad plate, an optical lens, a waveguide, a liquid crystal sealing agent, various sealants for optics, various protective films, and optics, and several kinds of optic.

[0057]It can be considered as a multilayer film for various applications which consists of at least three layers by choosing suitably a refractive index of a layer which consists of an activity energy-line hardening setup-of-tooling product of this invention, and a transparent layer of other raw materials laminated before and behind that.

[0058]

[Example]Next, although the concrete example of this invention is described, of course, it is not that to which this invention is limited in any way by these explanation. In the compound shown in the example, (A) behind a cable address expresses acrylate, and (M) expresses methacrylate.

[0059](Example 1 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the 500-ml glass cylinder flask provided with the agitator and the thermometer, Extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 as 91.8 g of A-1-1, 1.0 g of A-2-4 (A), 7.0g of A-2-5 (A), and a photoinitiator, by irradiating with one light of 80W/cm high-pressure mercury-vapor lamps from the side, it reacted until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-1.

[0060](Example 2 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 62.0 g of A-1-26, 1.0 g of A-2-4 (A), 7.0g of 2-hydroxyethyl acrylate, and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 29.8 g of A-1-26. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-2.

[0061](Example 3 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 65.0 g of A-1-30, 1.0 g of A-2-4 (A), 6.0g of 2-hydroxyethyl acrylate, and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of

heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 27.8 g of A-1-26. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-3.

[0062](Example 4 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 65.0 g of A-1-1, 1.0 g of A-2-4 (A), 4.0 g of A-2-5 (A), 2.5g of acrylic acid, and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 27.3 g of A-1-1. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-4.

[0063](Example 5 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 64.0 g of A-1-1, 1.0 g of A-2-4 (A), 6.5g of 4-hydroxy butyl acrylate, and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 28.3 g of A-1-1. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-5.

[0064](Example 6 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 30.0 g of A-1-1, 1.0 g of A-2-4 (A), 35.0 g of A-1-30, 6.5g of 4-hydroxy butyl acrylate, and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 28.3 g of A-1-1. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-6.

[0065](Example 7 of manufacture) The above mentioned monomer is used for the same reaction apparatus as the example 1 of manufacture, As 65.0 g of A-1-30, 1.0 g of A-2-4 (A), 6.0g of A-2-5 (A), and a photoinitiator, After reacting extracting and carrying out the nitrogen purge of the 0.2 g of D-9 until it carried out 8 \*\* temperature up by generation of heat from the room temperature by irradiating with one light of high-pressure mercury-vapor lamps of 80 W/cm from the side, it diluted by 27.8 g of A-1-30. What was obtained was a water-white and \*\*\*\*\* copolymer and a mixing liquid of the monomer. This mixing liquid is set to P-7.

[0066](Example 1) 100 g of P-1 manufactured in the example 1 of manufacture and the above mentioned monomer are used, 2.5 g of C-1-1, 0.5 g of A-2-4, 0.2 g of A-2-5, The stirrer chip

was used and stirred at balance picking and a room temperature in the Erlenmeyer flask which shaded 2 g of C-2-9 (A), 2.5g of 2-hydroxyethyl acrylate, and 0.5 g of D-9, and the water-white uniform fluid was obtained. The activity energy-line hardenability constituent was obtained by carrying out after [ vacuum defoaming ] 1-micrometer filtering of the obtained solution using an aspirator. The fluorine content calculated by calculation was 54%. Next, it poured in into the glass casting frame which can take a 10mmx40mmx1mm hardening specimen by having made the obtained activity energy-line hardenability constituent into a refractive index and transmissometry, and covered with the glass plate. This specimen was obtained by carrying out complete cure with the irradiation energy of  $2000 \text{ mJ/cm}^2$  with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm after that. The refractive index measured at 25 °C with the Abbe refractive-index plan was 1.39, and the transmissivity at 450 nm was 93%. The specimen was obtained by carrying out complete cure to a polycarbonate base material with the irradiation energy of  $2000 \text{ mJ/cm}^2$  with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm among [ after painting the activity energy-line hardenability constituent obtained by the applicator ] a nitrogen air current. As a result of performing 25 cross cuts to the hardened activity energy-line hardenability constituent by 2 mm squares and doing the friction test by a cellophane tape on it with a cutter knife, it did not exfoliate at all in 25. In exfoliation, those without exfoliation all expressed the friction test result with 0 25.

[0067](Examples 2-11) Except obtained the activity energy-line hardenability constituent for the monomer and photoinitiator which were used more like Example 1, and the same evaluation as Example 1 was performed. These results were collectively shown in Tables 1-3. The substrate in front was expressed as the following cable addresses.

PC: Polycarbonate resin, PEN:polyethylenenaphthalate resin, PET:polyethylene terephthalate resin, AC:acrylic resin, G:glass plate [0068](Comparative example 1&2) what does not use acrylate (B) as shown in Table 3 (meta-) was similarly estimated as Example 1, using respectively above P-1 and P-7. The result is shown in Table 3.

[0069]

[Table 1]

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
P-1	100	100	100	100		
P-2					100	
P-3						100
P-4						
P-5						
P-6						
C-1-1	2.5	2.5	2.5	2.5		
A-2-4 (A)	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0
A-2-5 (A)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	2.0	2.0	2.0	4.5	4.0
2-ヒドロキシ エチルアクリレート	2.5					1.0
アクリル酸		2.0				
ジメチルアミノ エチルアクリレート			2.0			
2-アクリロイル オキシエチルアシッド フォスフェート				2.0		
D-9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.39	1.38	1.38	1.38	1.42	1.41
透過率 (%)	93	92	90	91	95	96
フッ素含有量 (%)	54	55	55	55	34	45
基材	PC	G	PET	AC	PEN	PC
剥離試験結果	25	25	25	25	25	25

(Note) Those with a thing which use P-1 - 6:A-2-4 (A), and are being used about A-2-5 (A).

[0070]

[Table 2]

	実 施 例				
	7	8	9	10	11
P-1					
P-2		100			
P-3					
P-4	100				
P-5			100	100	
P-6					100
C-1-1	2.5	2.5			
A-2-4 (A)	0.5	0.5	5.0	5.5	4.5
A-2-5 (A)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2-ヒドロキシ エチルアクリレート		1.0		1.0	
アクリル酸					
ジメチルアミノ エチルアクリレート					
2-アクリロイル オキシエチルアシッド フォスフェート					
D-9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.38	1.42	1.39	1.39	1.39
透過率 (%)	92	97	96	94	93
フッ素含有量 (%)	56	36	52	52	50
基材	PC	PEN	PET	PC	PEN
剥離試験結果	25	25	25	25	25

(Note) Those with a thing which use P-1 - 6:A-2-4 (A), and are being used about A-2-5 (A).

[0071]

[Table 3]

	比較例	
	1	2
P-1	100	
P-7		100
C-1-1	2.5	2.5
A-2-4 (A)	0.5	0.5
A-2-5 (A)	0.2	0.2
C-2-9 (A)	2.0	2.0
D-9	0.5	0.5
硬化後屈折率	1.38	1.40
透過率 (%)	93	96
フッ素含有量 (%)	56	36
基材	P C	P E N
剥離試験結果	0	0

(Note) P-1&7:A-2-4 (A) and A-2-5 (A) are used.

#### [0072](Example 12)

(Example of manufacture of a multilayer film) The activity energy-line hardenability constituent obtained in Example 1 by the polycarbonate film which gave the irregular pattern to the surface in a bar coating machine After paint, It was made to harden by nitrogen atmosphere-ization with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm at amount of irradiation energies  $2000 \text{ mJ/cm}^2$ . Next, the separator of one side was removed and the transparent acrylic pressure sensitive adhesive double coated tape was made to adhere to the stiffened activity energy-line hardenability constituent side. After removing the separator of further one side, the multilayer film which consists of polycarbonate / activity energy-line hardenability constituent / an acrylic binder / an acrylic board was obtained by sticking an acrylic board. The refractive index difference of polycarbonate and an activity energy-line hardenability constituent is 0.5 or more.

The obtained multilayer film was useful as a lens sheet.

#### [0073](Example 13)

(Example of manufacture of a multilayer film) The activity energy-line hardenability constituent obtained in Example 5 by the polyethylenenaphthalate which gave the irregular pattern to the surface in a bar coating machine After paint, It was made to harden by nitrogen atmosphere-ization with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm at amount of irradiation energies  $2000 \text{ mJ/cm}^2$ . Next, the separator of one side was removed and the transparent acrylic pressure sensitive adhesive double coated tape was made to adhere to the activity

energy-line hardenability constituent side. After removing the separator of further one side, the multilayer film which consists of polyethylenenaphthalate / activity energy-line hardenability constituent / an acrylic binder / an acrylic board was obtained by sticking an acrylic board. The refractive index difference of polyethylenenaphthalate and an activity energy-line hardenability constituent is 0.5 or more.

The obtained multilayer film was useful as a nonproliferation sheet.

[0074](Example 14)

(Example of manufacture of a multilayer film) The activity energy-line hardenability constituent obtained in Example 10 by the polyethylenenaphthalate film which gave the irregular pattern to the surface in a bar coating machine After paint, It was made to harden by nitrogen atmosphere-ization with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm at amount of irradiation energies  $2000 \text{ mJ/cm}^2$ . Next, the separator of one side was removed and the transparent acrylic pressure sensitive adhesive double coated tape was made to adhere to the activity energy-line hardenability constituent side. After removing the separator of further one side, the multilayer film which consists of polyethylenenaphthalate / activity energy-line hardenability constituent / an acrylic binder / an acrylic board was obtained by sticking an acrylic board. The refractive index difference of polyethylenenaphthalate and an activity energy-line hardenability constituent was 0.5 or more, and the obtained multilayer film was useful as a lens sheet.

[0075](Example 15)

(Example of manufacture of a multilayer film) The activity energy-line hardenability constituent obtained in Example 11 by the polycarbonate film which gave the irregular pattern to the surface in a bar coating machine After paint, It was made to harden by nitrogen atmosphere-ization with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm at amount of irradiation energies  $2000 \text{ mJ/cm}^2$ . Next, the separator of one side was removed and the transparent acrylic pressure sensitive adhesive double coated tape was made to adhere to the stiffened activity energy-line hardenability constituent side. After removing the separator of further one side, the multilayer film which consists of polycarbonate / activity energy-line hardenability constituent / an acrylic binder / an acrylic board was obtained by sticking an acrylic board. The refractive index difference of polycarbonate and an activity energy-line hardenability constituent is 0.5 or more.

The obtained multilayer film was useful as an anti-dazzle sheet.

[0076]( Comparative example)

(Example of manufacture of a multilayer film) The activity energy-line hardenability constituent obtained by the comparative example 1 by the polycarbonate film which gave the irregular

pattern to the surface in a bar coating machine After paint, It was made to harden by nitrogen atmosphere-ization with the high-pressure mercury-vapor lamp of output 120 W/cm at amount of irradiation energies  $2000 \text{ mJ/cm}^2$ . Next, the separator of one side was removed and the transparent acrylic pressure sensitive adhesive double coated tape was made to adhere to the activity energy-line hardenability constituent side. In order to stick an acrylic board, when operation of removing the separator of further one side was performed, exfoliation took place by the interface of polycarbonate and an activity energy-line hardenability constituent, and a multilayer film was not able to be manufactured.

[0077]

[Effect of the Invention]The fluorine system activity energy-line hardenability constituent of this invention and the multilayer film using it are excellent in low-refractive-index nature and transparency, and useful to various optical applications.

---

[Translation done.]